

Citation

A

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-264916

(43)Date of publication of application : 17.11.1987

(51)Int.Cl.

B29C 43/18
B29C 43/52
// B29C 67/04
B29C 67/20
B29K 77:00
B29K105:06

(21)Application number : 61-108666

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 14.05.1986

(72)Inventor : MATSUI HIDEO
FUJIE HIROSHI

(54) MANUFACTURE OF AROMATIC POLYAMIDE MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PURPOSE: To mold a molded product whose dimensional stability is favorable by one effort, by heating, pressurizing and holding aromatic polyamide porous coherent particles composed of particulates whose particle diameter is specific along with reinforcing cloth.

CONSTITUTION: Aromatic polyamide particles whose mean particle diameter of porous substance obtained by cohering a large number of particulates having mean particle diameter of 0.1W10 μ m is 10W400 μ m and a surface area, is 1W20m²/g is laminated in order on woven fabrics of aromatic polyamide fibers or a unidirectionally oriented prepreg sheet composed of carbon fibers. The same is held for 20minW5hr at a mold temperature of 200W400° C and pressure of 100W2,000kg/cm². It is desirable that 40mol% or more of a repeating unit of a polymer is a metaphenylene isophthalic amide unit as the aromatic polyamide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-264916

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月17日

B 29 C 43/18
 43/52
 // B 29 C 67/04
 67/20
 B 29 K 77:00
 105:06

7639-4F
 7639-4F
 7180-4F
 8517-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 芳香族ポリアミド成形品の製造方法

⑮ 特 願 昭61-108666

⑯ 出 願 昭61(1986)5月14日

⑰ 発 明 者 松 井 秀 夫 岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国工場内
 ⑰ 発 明 者 藤 江 廣 岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国工場内
 ⑱ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪市東区南本町1丁目11番地
 ⑲ 代 理 人 弁理士 前田 純博

明 細 書

1. 発明^の名称

芳香族ポリアミド成形品の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 平均粒径 $0.1 \sim 10 \mu m$ の微小粒子が多数凝集して多孔質の凝集粒子を形成しており、かつ該凝集粒子の平均粒径が $10 \sim 400 \mu m$ であり、表面積が $1 \sim 20 m^2/g$ である芳香族ポリアミド粒子を、補強用布帛状物とともに、圧縮成形装置において温度 $200 \sim 400^\circ C$ 、圧力 $100 \sim 2000 kg/cm^2$ の条件で加熱加圧しその状態で20分～5時間保持することを特徴とする芳香族ポリアミド成形品の製造方法。
- (2) 芳香族ポリアミド粒子と補強用布帛状物とを予備圧縮したのち、圧縮成形装置に供給して加熱加圧する特許請求の範囲第(1)項記載の製造方法。
- (3) 補強用布帛状物の量を芳香族ポリアミド粒子に対して20～90重量%とする特許請求の範囲第

(1)項又は第(2)項記載の製造方法。

- (4) 補強用布帛状物が芳香族ポリアミドからなる目付 $25 \sim 300 g/m^2$ の織物である特許請求の範囲第(1)項、第(2)項又は第(3)項記載の製造方法。
- (5) 補強用布帛状物が炭素繊維のアブリレグシートである特許請求の範囲第(1)項～第(4)項のいずれかに記載の製造方法。
- (6) 芳香族ポリアミド粒子を構成する芳香族ポリアミドがポリ(メーフェニレンイソフタルアミド)である特許請求の範囲第(1)項～第(5)項のいずれかに記載の製造方法。
- (7) 加熱加圧時に空気と非接触状態に保つ特許請求の範囲第(1)項～第(6)項のいずれかに記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明の布帛状物によって補強された芳香族ポリアミド成形品の製造方法に関するものである。更に詳細には、特殊な芳香族ポリアミド粒子と補強用布帛状物とを用いて圧縮成形する方法に関する

あるものである。

〔従来技術〕

芳香族ポリアミドの成形品を製造する方法としては、溶液重合によって製造した芳香族ポリアミド溶液に沈澱剤を添加してスラリーを生成せしめ該スラリーから固体粒子を取り出しこれを粉砕して製造した微粉末を予備成形した後、長時間加熱して焼結せしめ成形品とする方法が知られている（特開昭49-52251号）。

しかしながら、この方法は、工程が複雑であるばかりでなく、焼結に非常な長時間を要するために実用的でない。

本発明者らは、さきに、特定の粒子構造をもつ芳香族ポリアミド粒子を用いて圧縮成形することにより成形品を製造する方法を提案したが（特願昭61-28014号）、該圧縮成形により得られる成形品の耐衝撃性等が不十分であり、また、引張りに対する変形が大きいという問題があり、より苛酷な条件で使用される分野においては使用に適さない。

- 3 -

平均粒径 $0.1 \sim 10 \mu m$ 、好ましくは $0.2 \sim 5 \mu m$ の微小粒子が多数凝集して多孔質の粒状物（凝集粒子）を形成しており、かつ該凝集粒子の平均粒径が $10 \sim 400 \mu m$ 、好ましくは $50 \sim 300 \mu m$ であり表面積が $1 \sim 20 ml/g$ 、好ましくは $3 \sim 10 ml/g$ である粒子である。

本発明方法で用いられる好ましい芳香族ポリアミドとしては、ポリマー繰返し単位の40モル%、好ましくは55モル%以上がメタフェニレンイソフタルアミド単位であるホモポリアミド又はコポリアミドがあげられる。

かかるホモポリアミド又はコポリアミドは酸成分としてイソフタル酸ハライド、ジアミン成分としてメタフェニレンジアミンを用い更に必要に応じて少量の第3成分、例えば、テレフタル酸ハライド、メチルテレフタル酸ハライド、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸ハライド、パラフェニレンジアミン、3,4又は4,4-ジアミノジフェニルエーテル、メタキシリレンジアミン等あるいはメタ又はパラ安息香酸ハライド等を用いてこれらを縮

〔発明の目的〕

本発明の目的は、耐衝撃性及び寸法安定性が改善された芳香族ポリアミド成形品を圧縮成形により製造する方法を提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明は、平均粒径 $0.1 \sim 10 \mu m$ の微小粒子が多数凝集して多孔質の凝集粒子が多数凝集して多孔質の凝集粒子を形成しており、かつ該凝集粒子の平均粒径が $10 \sim 400 \mu m$ であり、表面積が $1 \sim 20 ml/g$ である芳香族ポリアミド粒子を、補強用布帛状物とともに、圧縮成形装置において温度

$200 \sim 400^\circ C$ 、圧力 $100 \sim 2000 kg/cm^2$ の条件で加熱加压しその状態で20分～5時間保持することを特徴とする芳香族ポリアミド成形品の製造方法である。

以下、本発明方法で用いる芳香族ポリアミド粒子、補強用布帛状物及び圧縮成形条件等についてそれぞれ詳細に説明する。

(a) 芳香族ポリアミド粒子

本発明方法で使用する芳香族ポリアミド粒子は、

- 4 -

合させることによって製造することができる。

かかる第3成分を共重合した芳香族ポリアミドのうち、テレフタル酸成分を20～60モル%、特に25～45モル%含むコポリアミドは、ホモポリアミドよりも耐衝撃性の改善された成形品を与える。

該粒子を形成する芳香族ポリアミドは、ポリマー0.5gを100mlのN-メチル-2-ピロリドンに溶解した30℃の溶液で測定した固有粘度（ η_{inh} ）が0.5～4.0のものが好ましく、特に固有粘度0.7～2.5のものが成形性にすぐれかつ成形品の物性が良好であるため好適である。

また、成形品の耐熱性を向上させるためには芳香族ポリアミドにおけるポリマー鎖の末端をアニリン、ベンゾイルクロライドの如き一官能性芳香族化合物により封鎖したものをを用いるのが好ましく、特に、ポリマー全末端基量に対する芳香族末端の量を20～50モル%としたものが好ましい。

この芳香族ポリアミドには、必要に応じて艶消剤、着色剤、充填剤を含むことができるが、成形物の耐熱性を損うような物質、例えば、塩化リチ

- 5 -

- 6 -

ウム、塩化カルシウム等の無機塩は含まない方がよい。

本発明で用いる芳香族ポリアミド粒子は、前述の如き芳香族ポリアミドによって構成されるが、従来の沈澱-粉碎法による粉末とは異なり、特定の平均粒径を有する微小粒子が多数凝集して前記微小粒子に比べて非常に大きい特定の平均粒径を有する多孔質の凝集粒子を形成している。前記微小粒子の平均粒径は $0.1 \sim 10 \mu m$ 、好ましくは

$0.2 \sim 5 \mu m$ の範囲内にあり、これらが凝集した多孔質の凝集粒子の平均粒径は $10 \sim 400$ 、好ましくは $50 \sim 300 \mu m$ の範囲内にある。そして、該凝集粒子は多孔質であるにも拘らず、表面積は従来の沈澱-粉碎法によるものに比べはるかに小さく $1 \sim 20 ml/g$ 、好ましくは $3 \sim 10 ml/g$ の範囲内である。

すなわち、本発明方法で用いる圧縮形成用の芳香族ポリアミドは、全体としてほぼ球形、円柱形に近い塊をなしているが、あたかも軽石の如く多孔質である。この多孔質構造は、微小な粒子が無

数に寄り集って凝集することにより形成されている。したがって、該凝集粒子の表面及び内部には無数の微小な空隙部又は空洞部が存する。このため該粒子の見掛けかさ密度は、通常、 $0.2 \sim 0.4 g/cm^3$ の範囲内にあり、重合体の密度に比べかなり小さい値を示す。そして、該粒子が多孔質構造であるにも拘らず、従来の芳香族ポリアミド粒子（表面積 $50 \sim 80 ml/g$ ）に比べて表面積が $1 \sim 20 ml/g$ と比較的小さい値を示すことは、粒子内の空洞部や空隙部の殆んどが独立して存在し、表面まで連通していないことを意味すると推定される。

なお、ここで言う平均粒径、表面積、見掛け密度等の測定法は次の通りである。

(a) 平均粒径

凝集粒子を顕微鏡写真（倍率 100 倍）に撮り、無作為に選んだ 100 個の粒子の粒径を顕微鏡写真より求め、その平均値を凝集粒子の平均粒径とする。また、そのうちの 10 個の凝集粒子について倍率を拡大した顕微鏡写真（倍率 5000 倍）を撮り、各写真において凝集粒子の表面に見え

- 7 -

る微小粒子を無作為に 10 個選び、それぞれの粒径を顕微鏡写真より求め、その平均値を微小粒子の平均粒径とする。

(b) 表面積

米国マイクロメトリックス・インストルメント社製の自動表面積測定機 2200 型を用いて、窒素吸着法により乾燥した粒子の表面積を測定する。

(c) 見掛けかさ密度

乾燥した粒子を漏斗型の入口部を有するメスシリンダー（容積 $5 ml$ ）の内壁に沿って流し落すように該メスシリンダーに入れ該メスシリンダーを叩くことなくゆるく充填した試料の容積及び重量から求める。

このような芳香族ポリアミドの多孔質凝集粒子は、基本的には、特公昭 47-10863 号公報に記載の界面重合法に従って製造することができる。この界面重合法によれば、得られるポリマー中に無機塩が含有することがないので耐熱性の良好なポリマー粒子が得られる。本発明で特定した芳香族ポリアミド粒子を得るには、前記界面重合法におけ

- 8 -

る第 1 次反応及び／又は第 2 次反応の条件を適宜コントロールすることが必要である。

特に、前記界面重合において、前記の如き特殊な芳香族ポリアミド粒子を製造するには第 2 次反応のように調整することが好ましい。

(i) 初期縮合物の分散液と炭酸ソーダ等の水溶液との体積比（ v ）を $0.4 \sim 0.6$ とすること。

但し、

$$v = \text{初期縮合物の分散液 (vol)} / (\text{初期縮合物の分散液 (vol)} + \text{炭酸ソーダ等の水溶液 (vol)})$$

(ii) 2 次反応槽中の攪拌翼の先端速度を $10 m/sec$ 以上とすること。

なお、第 1 次反応において、アニリン等の一官能性芳香族化合物を適量添加することによって、ポリマー鎖の末端を一官能性芳香族化合物で封鎖し、重合体の熱安定性を向上させることができる。

前記界面重合法により得られた粒子は、そのまま、あるいは更に水洗、乾燥し、必要に応じて更に篩分けして、本発明方法で用いる圧縮成形用粒子

とすることができる。

(b) 補強用布帛状物

前述の芳香族ポリアミド粒子と共に使用する補強用布帛状物としては、補強効果のある布帛であれば特に制限はないが、特に好ましい布帛状物としては、芳香族ポリアミド繊維の織物、編物、不織布、一方向配列プリプレグシート（繊維を一方向に配列させ樹脂で固めたもの）あるいは炭素繊維の一方向配列プリプレグシートがあげられる。

芳香族ポリアミド繊維としては、ポリ（ α -フェニレンイソフタルアミド）繊維、ポリ（ p -フェニレンテレフタルアミド）繊維、ポリ（ p -フェニレン/3,4'-ジフェニルエーテルテレフタルアミド）共重合体繊維が用いられ、また炭素繊維としては、PAN系炭素繊維、高性能ピッチ系炭素繊維が用いられる。織物又は編物の場合は、目付が25～300g/㎡のものが適当であり、不織布としては目付が20～200g/㎡のものが適当である。また、プリプレグシートとしては、繊維重量が25～300g/㎡のものが適当である。

- 11 -

芳香族ポリアミド粒子に対する補強用布帛状物使用割合は、20～90重量%、好ましくは30～80重量%の範囲が採用される。

成形に際しては、必要に応じ、前述の芳香族ポリアミド粒子及び布帛状物のほか、顔料、無機添加剤（例えば、カーボン粉末、酸化アルミナ、石こう等）を併用することもできる。

圧縮成形を行うには、従来の熱硬化性樹脂等の圧縮成形に用いるのと同様の圧縮成形装置を用いることができる。圧縮成形条件としては、金型温度200～400℃、圧力100～2000kg/cm²、時間60～180分が好ましい。

圧縮成形時には、雰囲気を実真空とするかN₂、He等の不活性ガスでシールして空気と非接触状態に保つのが好ましい。

圧縮成形した成形品は、切削加工して所望の形状（例えば、歯車状等）とすることができる。

〔発明の効果〕

本発明方法によれば、圧縮成形によって一挙に所望の成形品を得ることができるばかりでなく、

補強用布帛状物は、2種以上の繊維からなるものでもよく、例えば経系にポリ（ p -フェニレンテレフタルアミド）繊維を用い、緯系にポリ（ α -フェニレンイソフタルアミド）繊維を用いた繊維を用いることもできる。

(c) 圧縮成形

本発明方法によれば、前述の芳香族ポリアミド粒子及び補強用布帛状物をともに圧縮成形に供して成形品とするが、予め芳香族ポリアミド粒子を常温下又は200℃以下で圧縮して層状又はシート状に固め、この1層又は2層以上と布帛状物の1枚又は2枚以上とを積層し、さらにこれを圧縮して一体とする予備成形を行うのが好ましい。積層形態は、予備成形品の片側に布帛状物が偏在してもよく、また予備成形品の中間層として布帛状物が存在してもよい。

布帛状物が一方向配列プリプレグシートの場合には、繊維の配列方向が互いに交叉するように積層するのが好ましい。また、布帛状物を2種以上併用することもできる。

- 12 -

補強用布帛状物を用いない場合に比べて、成形品の引張りに対する寸法安定性が向上すると共に、耐衝撃性が改善され、従来の成形品よりも苛酷な条件で使用される分野でも有効に使用できる。

したがって、本発明の方法による成形品は、特にプリント基板、機械部品として有用である。

〔実施例〕

次に、本発明の実施例を詳述する。なお、例中の「コネックス®」とは、帝人製製のポリ（ α -フェニレンイソフタルアミド）繊維を指す。また、「テクノーラ®」とは帝人製製のポリ（ p -フェニレン/3,4'-ジフェニルエーテルテレフタルアミド）共重合体繊維を指す。

実施例1

特公昭47-10863号公報記載の界面重合法に従って、ポリ（メタフェニレンイソフタルアミド）系重合体を製造した。

すなわち、メタフェニレンジアミン173gを金属ナトリウムで脱水したテトラヒドロフラン1.2

- 13 -

- 88 -

- 14 -

に溶解し、これを0℃に冷却した。

一方イソフタル酸クロライド 325gを金属ナトリウムで脱水したテトラヒドロフラン1ℓに溶解し0℃に冷却した。次に前記テトラヒドロフラン溶液を0℃に保ちながら攪拌し、これに前記イソフタル酸クロライド溶液を細流として徐々に加えて初期縮合物の分散液を得た(第1次反応)。

続いて、前記初期縮合物の分散液を炭酸ソーダ 200gを水2ℓに溶解した溶液中に高攪拌下に速かに加えて、固有粘度 1.8の白色重合体粒子を得た。

この際、第2次反応の攪拌条件、及び初期縮合物の分散液と炭酸ソーダ水溶液との体積比等を変えて、種々の平均粒径のものをつくった。

これらの粒子を水洗、乾燥後各粒子を顕微鏡で観察したところ多孔質凝集粒子であった。

次に各実験における粒子の平均粒径、見掛けかさ密度、表面積等を測定したところ、表1の通りであった。

表1 多孔質凝集粒子

実験No.	微小粒子 平均粒径(μ)	凝集粒子 平均粒径(μ)	表面積 (m^2/g)	見掛けかさ密度 (g/cc)
1	1	200	4.0	0.35
2	0.7	130	4.8	0.31
3	0.6	100	5.5	0.28

次に、各種の布帛を補強材として使用し圧縮成形を行った。

(1) 実験A…コーネックス®織物

幅50mm、長さ100mmの150℃に加熱した金型に前記実験No.2で得られた粒子7gを均一に入れ、300kg/cm²の圧力で3分間圧縮し、シート状に成形した。次いで幅50mm、長さ100mm、目付50g/cm²のコーネックス®平織物(構成系番手タテ、ヨコ共60番単系)を金型中のシート上に置き、更にその上に前記実験No.2で得られた粒子7gを均一に入れ、300kg/cm²の圧力で3分間圧縮し、シート状物に成形した。この操作を更に2回繰返し

- 15 -

て、厚さ4mmで1mm間隔に3枚の布が3層に入ったシート状物を得た。

このシート状物を金型に入れたまま、金型温度を350℃に昇温し、700kg/cm²の圧力で30分間圧縮成形を行った。

なお成形時には、予め成形部を窒素置換し、成形中に重合体が空気と接しないように配慮した。

(2) 実験B…テクノーラ®織物

実験Aのコーネックス®平織物のかわりに目付110g/cm²のテクノーラ®平織物を使用し、他の操作はすべて前記(1)と同一として成形品を製造した。

(3) 実験C…炭素繊維

幅50mm、長さ100mmの150℃に加熱した金型に、前記実験No.2で得られた粒子7gを均一に入れ、300kg/cm²の圧力で3分間圧縮しシート状物に成形した。

次いで炭素繊維(トレカT-300)を100mmの長さで切断し金型中のシート状物上に1mm間隔でならべた。更にその上に実施例1、実験No.2で

- 16 -

得られ粒子7gを均一に入れ、300kg/cm²の圧力で3分間圧縮し、シート状物に成形した。

この操作を更に2回繰返して、厚さ4mmで1mm間隔に3層の炭素繊維が入ったシート状物を得た。

このシート状物を金型に入れたまま、金型温度を355℃まで昇温し、700kg/cm²の圧力で30分間圧縮成形を実施した。

前記各実験A、B、Cで得られた織物補強芳香族ポリアミド成形品の物性値を、織物を用いることなく同様の条件で圧縮成形した成形品と比較すると、表2の通りであった。

表2 成形品の物性

実験No.	引張り強度 (kg/cm ²)	引張り伸び (%)	アイソット衝撃値 (kg/cm/cm)
A	11.2	3.0	6.5
B	10.5	1.0	6.8
C	10.8	1.2	7.1
比較	11.7	4.8	2.7

- 17 -

- 18 -